

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6192047号
(P6192047)

(45) 発行日 平成29年9月6日(2017.9.6)

(24) 登録日 平成29年8月18日(2017.8.18)

(51) Int.Cl.		F I			
C09K	3/00	(2006.01)	C09K	3/00	103M
C09D	201/00	(2006.01)	C09D	201/00	
C09D	7/12	(2006.01)	C09D	7/12	
C09D	5/04	(2006.01)	C09D	5/04	
C09D	11/03	(2014.01)	C09D	11/03	

請求項の数 7 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-547239 (P2013-547239)
 (86) (22) 出願日 平成24年11月30日(2012.11.30)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2012/081125
 (87) 国際公開番号 W02013/081120
 (87) 国際公開日 平成25年6月6日(2013.6.6)
 審査請求日 平成27年11月11日(2015.11.11)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-262226 (P2011-262226)
 (32) 優先日 平成23年11月30日(2011.11.30)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 899000057
 学校法人日本大学
 東京都千代田区九段南四丁目8番24号
 (74) 代理人 110000774
 特許業務法人 もえぎ特許事務所
 (72) 発明者 橋崎 要
 東京都千代田区九段南四丁目8番24号
 学校法人日本大学内
 (72) 発明者 齋藤 好廣
 東京都千代田区九段南四丁目8番24号
 学校法人日本大学内
 (72) 発明者 田口 博之
 東京都千代田区九段南四丁目8番24号
 学校法人日本大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レシチンオルガノゲル形成剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) レシチンと、(b) アスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体とからなり、前記アスコルビン酸誘導体が、アスコルビン酸アルキルエーテル、アスコルビン酸アルキルエステル、アスコルビン酸グルコシド、エリソルビン酸からなる群から選択されるものである逆紐状ミセルを形成するオルガノゲル形成剤。

【請求項 2】

前記(a) レシチンと(b) アスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体との混合割合として、(a) レシチンと(b) アスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体の合計質量に対して、(b) アスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体を0.1質量%から35質量%含有することを特徴とする請求項1に記載のオルガノゲル形成剤。

【請求項 3】

上記請求項1または2に記載のオルガノゲル形成剤と(c) オイル成分とを少なくとも含み逆紐状ミセルを形成した増粘ゲル状組成物。

【請求項 4】

前記増粘ゲル状組成物が、化粧品、医薬品、食品、塗料、インク、潤滑油の少なくともいずれか一つであることを特徴とする請求項3に記載の増粘ゲル状組成物。

【請求項 5】

前記オルガノゲル形成剤と(c) オイル成分との混合割合として、オルガノゲル形成剤を増粘ゲル状組成物に対して1質量%から70質量%含有することを特徴とする請求項3

または 4 に記載の増粘ゲル状組成物。

【請求項 6】

逆紐状ミセルを形成するオルガノゲル形成剤の製造方法であって、

(a) レシチンと (b) アスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体を有機溶媒に溶解後、有機溶媒を蒸発させるものであり、

前記アスコルビン酸誘導体が、アスコルビン酸アルキルエーテル、アスコルビン酸アルキルエステル、アスコルビン酸グルコシド、エリソルビン酸からなる群から選択されるものであることを特徴とするオルガノゲル形成剤の製造方法。

【請求項 7】

逆紐状ミセルを形成した増粘ゲル状組成物の製造方法であって、

(a) レシチンと (b) アスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体を有機溶媒に溶解後、有機溶媒を蒸発させることによりオルガノゲル形成剤とし、該オルガノゲル形成剤に (c) オイル成分を添加混合させるものであり、

前記アスコルビン酸誘導体が、アスコルビン酸アルキルエーテル、アスコルビン酸アルキルエステル、アスコルビン酸グルコシド、エリソルビン酸からなる群から選択されるものであることを特徴とする逆紐状ミセルを形成した増粘ゲル状組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、動植物油類、鉱物油類、炭化水素類、脂肪酸エステル類等のオイルを増粘又はゲル化して固化するレシチンオルガノゲル形成剤に関する。

【背景技術】

【0002】

動植物油類、鉱物油類、炭化水素類、脂肪酸エステル類等のオイルを増粘又はゲル化して固化するオルガノゲル形成剤は、化粧品、医薬品、食品、塗料、インク、潤滑油等の様々な分野で広く利用されている。オルガノゲル形成剤に一般的に要求される性能としては、少量の添加で目的とするオイルをゲル化でき、得られたゲルが長期にわたり安定であることなどが挙げられる。さらに用途によっては、人体に対する安全性が高いこと、チキソトロピー性を有するゲルを生成すること、得られたゲルの触感がよいことなども要求されている。

【0003】

従来、オルガノゲル形成剤としては、低分子ゲル化剤 (1 , 2 , 3 , 4 - ジベンジリデン - D - ソルビトール、12 - ヒドロキシステアリン酸、アミノ酸誘導体等)、高分子ゲル化剤 (ポリアクリル酸誘導体、デキストリン誘導体等) 等が知られている。低分子ゲル化剤は、オイル中で自己集合し、巨大な網目構造を形成することでオイルが非流動化しゲルを形成し、一方、高分子ゲル化剤は、それらが複雑に絡まり合い網目構造を形成することでオイルのゲル化を引き起こすものである。

【0004】

低分子ゲル化剤の 1 , 2 , 3 , 4 - ジベンジリデン - D - ソルビトールは、様々な種類のオイルをゲル化できる優れた化合物であるが、分解してベンズアルデヒドが生成するという点で安全性に問題があり実用化はされていない。12 - ヒドロキシステアリン酸は、廃天ぷら油のゲル化剤として市販されているが、チキソトロピー性に欠ける。また、アミノ酸誘導体のゲル化剤はオイルに難溶性であるため、溶解させるには高温での加熱や長時間の攪拌などの煩雑な操作が必要となる。しかも、このような操作はゲルに配合される他成分の品質の変化を招く恐れがある点でも問題がある。一方、高分子ゲル化剤のデキストリン誘導体では、ゲル化に高濃度の添加が必要である上に、高分子特有の「べたつき感」を生じ使用感が良くない。ポリアクリル酸誘導体では少量の添加で良好な増粘ゲル化を示すが皮膚に使用した際には高分子特有の「べたつき感」を生じ、使用感がよくない。

【0005】

これらの問題を解決させるべく、レシチン、ショ糖脂肪酸エステル等の天然界面活性物

10

20

30

40

50

質 1 , 2 種、高級アルコール、グリセリン、オイルを加えたゲル状エマルジョン（特許文献 1）が提案されているが、弾性が低いため液だれ等生じ易く取扱性が悪く、また高級アルコールおよびグリセリンの何れかが欠けると効果が得られないという問題があり、生体や環境に対する高い安全性、良好なゲル化能、使用感に優れ、取扱性のよさ等をすべて合わせ持つオルガノゲル形成剤は得られていない。

【 0 0 0 6 】

一方、逆紐状ミセルによるオイルのゲル化も少数だが報告されている（非特許文献 1 - 3）。逆紐状ミセルとは、界面活性剤の形成する自己集合体の一種であり、オイル中で網目構造を形成するためにゲル化を引き起こすことが知られている。逆紐状ミセルという内部に親水的な環境を有しているために水溶性の薬物や酵素等を内包することが可能であり、上記したオルガノゲル形成剤にはない特長を有している。

10

【 0 0 0 7 】

この逆紐状ミセルを形成する代表的な系として、レシチン / 水 / 各種オイルの 3 成分混合系が報告されている（非特許文献 1）。また、水の代替物質には、エチレングリコール（非特許文献 2）、ホルムアミド（非特許文献 2）、胆汁酸塩（非特許文献 3）が報告されている。通常、レシチンはオイル中で逆球状ミセルあるいは逆楕円状ミセルを形成するが、これに少量の水等を添加するとレシチンのリン酸基に水素結合し、分子集合体の界面曲率が減少するために逆紐状ミセルの成長が起こると考えられている。

【 0 0 0 8 】

これら従来の逆紐状ミセルが抱える問題として、代表的なレシチン / 水 / 各種オイルから成る逆紐状ミセルでは、水が成分中に含まれているために加水分解を受けやすい薬物等を配合することはできない。また、水の代替物質であるエチレングリコールやホルムアミドは、皮膚、眼、粘膜等への強い刺激性を有するために人体には適用できない。また、胆汁酸塩は生体由来の界面活性剤であるが、皮膚や眼等に付着すると炎症を起こす可能性がある。

20

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、レシチン / ショ糖脂肪酸エステル（特許文献 2）、レシチン / 糖類（特許文献 3）、レシチン / 尿素（特許文献 4）の逆紐状ミセルを形成するオルガノゲル化剤として、生体や環境に対する高い安全性、良好なゲル化能、使用感に優れ、取扱性のよさ等をすべて合わせ持つオルガノゲル形成剤を提案したが、ショ糖脂肪酸エステルや糖類を用いるものは、糖質特有のにおいが生じ、尿素を用いるものは食品分野には向かないという問題点があった。

30

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 0 】

【 特許文献 1 】 特開平 5 - 4 9 1 1 号公報

【 特許文献 2 】 国際公開第 2 0 1 0 / 0 8 2 4 8 7 号パンフレット

【 特許文献 3 】 国際公開第 2 0 1 0 / 1 2 2 6 9 4 号パンフレット

【 特許文献 4 】 特開 2 0 1 0 - 2 7 0 2 9 9 号公報

【 非特許文献 】

40

【 0 0 1 1 】

【 非特許文献 1 】 P. L. Luisiet al . Colloid & Polymer Science, vol.268, p.356 (1990)

【 非特許文献 2 】 Yu. A. Shchipunov, Colloids and Surfaces A, vol.183-185, p.541 (2001)

【 非特許文献 3 】 S. H. Tung et al. Journal of the American Chemical Society, vol. 128, p.5751 (2006)

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 2 】

50

本発明は、逆紐状ミセルを形成するオルガノゲル形成剤および増粘ゲル状組成物として、生体や環境に対する高い安全性、優れた使用感、および良好なゲル化能が要求され、それらの全てを併せ持つオルガノゲル形成剤、および該オルガノゲル形成剤を用いた増粘ゲル状組成物を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、レシチン/アスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体が各種オイルの逆紐状ミセルを形成するオルガノゲル形成剤として作用し、又これらのレシチン/アスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体/各種オイルの3成分混合系を用いて、逆紐状ミセル構造を有する増粘ゲル状組成物を得ることができること、および該増粘ゲル状組成物は人体および環境に対して極めて安全で、良好なゲル化性能を有しかつ長期の安定性を有し、上記課題を解決できることを見出した。

【0014】

即ち、本発明は、

[1] (a)レシチン、(b)アスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体を含有し逆紐状ミセルを形成するオルガノゲル形成剤。

[2] 前記(a)レシチンと(b)アスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体との混合割合として、(a)レシチンと(b)アスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体の合計質量に対して、(b)アスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体を0.1質量%から35質量%含有することを特徴とする上記[1]に記載のオルガノゲル形成剤。

[3] 上記[1]または[2]に記載のオルガノゲル形成剤と(c)オイル成分とを少なくとも含み逆紐状ミセルを形成した増粘ゲル状組成物。

[4] 前記増粘ゲル状組成物が、化粧品、医薬品、食品、塗料、インク、潤滑油の少なくともいずれか一つであることを特徴とする上記[3]に記載の増粘ゲル状組成物。

[5] 前記オルガノゲル形成剤と(c)オイル成分との混合割合として、オルガノゲル形成剤を増粘ゲル状組成物に対して1質量%から70質量%含有することを特徴とする上記[3]または[4]に記載の増粘ゲル状組成物。

[6] 逆紐状ミセルを形成するオルガノゲル形成剤の製造方法であって、(a)レシチンと(b)アスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体を有機溶媒に溶解後、有機溶媒を蒸発させることを特徴とするオルガノゲル形成剤の製造方法。

[7] 逆紐状ミセルを形成した増粘ゲル状組成物の製造方法であって、(a)レシチンと(b)アスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体を有機溶媒に溶解後、有機溶媒を蒸発させることによりオルガノゲル形成剤とし、該オルガノゲル形成剤に(c)オイル成分を添加混合させることを特徴とする逆紐状ミセルを形成した増粘ゲル状組成物の製造方法。

【発明の効果】

【0015】

本発明の逆紐状ミセルを形成するオルガノゲル形成剤は、生体や環境に対し高い安全性を有する環境調和型であるという利点・効果を有するだけでなく、少量の添加で目的とするオイルをゲル化でき、各種化粧品、医薬品、食品、塗料、インク、潤滑油等として広く使用できる。又得られる増粘ゲル状組成物はチキソトロピー性を有し、液だれしにくくハンドリング性がよく、1年以上に亘る長期の安定性も備えるという効果を有している。増粘ゲル状組成物の透明性は、用いるオルガノゲル形成剤、増粘ゲル状組成物の調製条件などから、透明から半透明、白濁とその使用する用途に応じて調製もできる。更に逆紐状ミセル構造の内部に親水的な環境を有し、水溶性の成分・薬物や酵素等を内包できるという従来の増粘ゲル状組成物にはない特徴も備えている。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】逆ミセル構造図

【図2】小角X線散乱測定 of 散乱曲線図

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下に、本発明を詳細に説明する。本発明のオルガノゲル形成剤は、各種オイル成分を増粘又はゲル化させ逆紐状ミセルを形成することのできる材料である。本発明のオルガノゲル形成剤は、(a) レシチン、(b) アスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体を含み、各種(c) オイル成分が添加混合されると増粘又はゲル化し逆紐状ミセル構造を形成した増粘ゲル状組成物になる。

【0018】

逆紐状ミセル (Reverse worm-like micelle) は、界面活性剤の形成する自己集合体の一種である。界面活性剤は分子中に親水基と疎水基とを有する両親媒性物質であり、その基のバランスに応じて水、油中で自己集合体を形成するが、図1に示すとおり、逆球状ミセルが円筒状に成長した逆紐状ミセルは、一時的なネットワーク構造を形成し、高粘弾性のゲルを形成する。また、内部に親水的な環境を有しているために水溶性の成分・薬物や酵素等を内包することが可能である。

【0019】

本発明者らは、逆紐状ミセルについて鋭意研究を重ねた結果、逆紐状ミセルの成長を引き起こす物質には2つの条件が必要であることを見出した。一つは、レシチンのリン酸基と水素結合できる官能基を二つ以上持つこと、二つめは、若干の疎水性を有することであり、この二つを満たすものとしてアスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体に注目し、レシチンとアスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体と各種オイルにより逆紐状ミセルを形成できることを見出した。

【0020】

本発明者らは得られた増粘又はゲル状調製物について、具体的にはレシチンとアスコルビン酸とn-デカンを混合することにより形成した増粘ゲル状調製物について、その構造を観察した。増粘ゲル状調製物は透明であり、又結晶構造をもたなく光学的には等方性であり、偏光像としては特徴的なパターンは現れない。小角X線散乱(SAXS)測定をした散乱曲線からは、明瞭な回折ピークが得られなかったことから規則構造を形成しておらず、本発明の増粘ゲル状組成物は、逆紐状ミセルを形成しているといえる。

また、本発明の増粘ゲル状組成物は、逆紐状ミセルを形成しているゆえに、増粘又はゲル化されるオイルにもよるが、オイル自体が透明であるならば透明なものである。

【0021】

SAXS測定は、ブルカー・エイエックスエス社製のNano-STARを用い、X線源はCuK α 線、出力は45kV/120mAで行った。SAXS測定は25 $^{\circ}$ で行った。

【0022】

図2には、レシチン2質量%、アスコルビン酸0.26質量%、n-デカン97.74質量%を混合した増粘ゲル状組成物の小角X線散乱測定 of 散乱曲線(散乱強度I(q)と散乱ベクトルqの関係)を示す。ここで $q = (4/\lambda) \sin \theta$ 、 θ は散乱角、 λ はX線の波長である。これによれば、散乱曲線は明瞭な回折ピークを示さなかったことから、規則性構造を形成していないことがわかる。この散乱曲線では、両対数プロットの低q側の勾配が-1になっている。これは長い棒状の粒子、すなわち逆紐状ミセルの存在を示唆する。また(1)式および(2)式に基づくCross-sectionプロットにより、逆紐状ミセルの断面半径(r)は1.8nmと求められた。

$$\ln qI(q) = \ln qI(0) - (1/2)R_c^2 q^2 \quad (1)$$

$$r = \sqrt{2}R_c \quad (2)$$

10

20

30

40

50

ここで、 R_c は断面の回転半径である。また、測定範囲の制約のために逆紐状ミセルの正確な長さは算出できなかったが、(3)式を用いた棒状粒子を仮定した理論散乱関数を用いたシミュレーション(図中のCalculated curve)から逆紐状ミセルの長さ(t)は50nmよりも長いことが示された。

$$I(q) = \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^2(q(t/2)\cos\theta)}{q^2(t/2)^2 \cos^2\theta} \frac{4J_1^2(qr\sin\theta)}{q^2 r^2 \sin^2\theta} \sin\theta d\theta \quad (3)$$

ここで、 J_1 は一次のベッセル関数である。また、本発明のオルガノゲル形成剤を用いてオイル成分を増粘又はゲル化させた増粘ゲル状組成物は、そのゲル化の状態、物性からすると、逆紐状ミセルが形成されているといえる。

【0023】

本発明のオルガノゲル形成剤としての(a)レシチンは、ホスファチジルコリンを主成分とする脂質製品であり、天然の動物、植物、微生物など生体に広く分布するもので、肝臓、卵黄、大豆、酵母等に多く含まれることが知られている。代表的なレシチンとして、卵黄レシチン、大豆レシチンなどが挙げられ、これを用いるのが好ましい。また、レシチンは単独で又は2種以上を混合して用いることができ、レシチンとしては、ホスファチジルコリンの含有量が55~99重量%程度のものが好ましい。天然のレシチンは、L-形のみであるが、それ以外のものも使用可能である。天然のレシチンは酸化されやすく、不安定であるので、使用に際しては、公知の方法により水素添加しておけばよい。本発明においては、このような水素添加されたレシチンも「レシチン」に含まれる。

【0024】

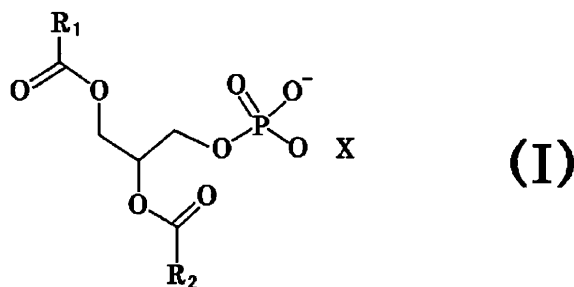
ホスファチジルコリンは、グリセロール(グリセリン)を少なくとも1つの不飽和脂肪酸及びリン酸と反応させることにより得られるエステルを意味し、該リン酸のプロトンはアミン官能基としてのコリンで置換されている。本発明では、不飽和結合が水素添加されたホスファチジルコリンも「ホスファチジルコリン」に含める。

【0025】

本発明において、ホスファチジルコリンは、特に下記一般式(I)に従って定義される。ここで、 R_1 及び R_2 は、互いに独立して、炭素数4~24の飽和又は不飽和の脂肪酸に由来する(対応する)脂肪族炭化水素基(すなわち、炭素数3~23の飽和又は不飽和脂肪族炭化水素基)を示し、それらは直鎖状又は分岐鎖状のいずれであってもよく、1以上のヒドロキシル官能基及び/又はアミン官能基で置換されていてもよい。Xはコリン残基を示す。ホスファチジルコリンとしては、式(I)で表される化合物のうち1種であってもよく、2種以上の混合物であってもよい。

【0026】

【化1】



【0027】

本発明の実施態様の一つにおいて、 R_1 及び R_2 に対応する脂肪酸(R_1COOH 、 R_2COOH)は、例えば、酪酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、カプロレイン酸、ラウリン酸、ラウロレイン酸、ミリスチン酸、チリストレイン酸、パルミチン酸、パルミト

10

20

30

40

50

レイン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキジン酸、イソステアリン酸、ジヒドロキステアリン酸、及びリシノール酸から選択される。

【0028】

本発明の組成物の実施に適切である水素化されていないホスファチジルコリン（PC）は、「天然」又は「合成」起源であり得る。

【0029】

「天然」のPCは、動物源又は植物源、例えば大豆、ヒマワリ、又は卵からの抽出により得られ得る。天然物から、例えば大豆から得られた水素化されていないホスファチジルコリンは、一般的にグリセロールをエステル化する脂肪酸としてパルミチン酸、ステアリン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、及びおそらくC20～C22の脂肪酸を含む。

10

【0030】

本発明のオルガノゲル形成剤としての（b）成分としては、アスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体を用いる。L-アスコルビン酸（ビタミンC、以下「アルコルビン酸」という）は、水溶性ビタミンの一種で、体内でコラーゲンの生成ならびに重要な抗酸化物質として作用し、医療品、食品、サプリメント、化粧品等に広く用いられており、人体に対する毒性は全くなく、安全性も高く、かつ工業的にも安価で入手もしやすい。アスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体としては、増粘ゲル状組成物を調製する際に用いる有機溶媒に可溶なものならば用いることができる。

【0031】

20

アスコルビン酸誘導体としては、アスコルビン酸アルキルエーテル、アスコルビン酸アルキルエステル、アスコルビン酸グルコシド、エリスルビン酸などのアスコルビン酸の異性体及びその誘導体等がある。中でも、アスコルビン酸アルキルエーテルとしての3-O-アルキルアスコルビン酸を用いるのが好ましい。3-O-アルキルアスコルビン酸は、アルキル基の炭素数が1～22の3-O-アルキルアスコルビン酸が用いられる。炭素数1～22のアルキル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、その例としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、ベヘニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などが挙げられる。

30

【0032】

本発明のオルガノゲル形成剤を構成する（a）レシチン（b）アスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体との混合比率は、逆紐状ミセルが形成できる混合割合ならばいかなる範囲でもよい。（a）レシチンを1～70質量%、好ましくは1.5～45質量%、より好ましくは2～25質量%、（b）アスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体を0.1～20質量%、好ましくは0.15～15質量%、より好ましくは0.2～10質量%とすることができる。オルガノゲル形成剤全量に対する（b）アスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体の質量割合は、（c）オイル成分によっても異なるが、（b）成分/（（a）成分+（b）成分）の質量%であらわすと、実験的に下限は0.1質量%以上、好ましくは1質量%以上、より好ましくは7質量%以上であり、実験的に上限は35質量%以下、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下である。

40

【0033】

本発明のオルガノゲル形成剤を製造するには、（a）レシチンと（b）アスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体の両者を溶解できる有機溶媒に溶解後、有機溶媒を蒸発させることによりオルガノゲル形成剤を製造することができる。製造されたオルガノゲル形成剤に、（c）オイル成分を添加混合することで逆紐状ミセルを形成した増粘ゲル状組成物とすることができる。

【0034】

本発明においてゲル化することのできる（c）オイル成分は、特に限定されるものでは

50

なく、動植物油類、鉱物油類、炭化水素類、脂肪酸エステル類等のオイルである。極性油のみ、非極性油のみ、あるいは極性油と非極性油の混合物であってもかまわない。具体的には、魚油、肝油、鯨油、ヘッド、ラード、馬油、羊油等の魚油、動物油、ヤシ油、パーム油、カカオバター、オリーブ油、菜種油、あまに油等の植物油の動植物油類；流動パラフィン、イソパラフィン、灯油、重油、n - デカン、イソオクタン、n - オクタン、n - ヘプタン、n - ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類；ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘン酸等の高級脂肪酸類、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸 2 - オクチルドデシル、パルミチン酸イソプロピル等の脂肪酸エステル類等を挙げることができる。これらのオイルは、単独であっても 2 種以上の混合物であっても用いることができる。

10

【0035】

オルガノゲル化されるオイル中には、添加成分が増粘又はゲル化を妨げない範囲の濃度で、溶解、分散、乳化、懸濁あるいは混合されていてもよい。このような添加成分の例としては、化粧品、医薬品、食品、塗料、インク、潤滑油などの用途に応じて、界面活性剤、紫外線吸収剤、保湿剤、防腐剤、保存料、殺菌剤、酸化防止剤、流動性向上剤、香料、色素、酵素、生理活性物質等があり、有機化合物又は酸化チタン、タルク、マイカ、水等の無機化合物を挙げることができる。

【0036】

本発明の (a) レシチン (b) アスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体を含むオルガノゲル形成剤により (c) オイル成分をゲル化するには、オイル成分に対してオルガノゲル形成剤を、増粘又はゲル化し逆紐状ミセルを形成することのできる範囲ならばいかなる量までも混合できる。オイル成分の混合割合としては、(a) レシチンを 1 ~ 70 質量%、好ましくは 1 . 5 ~ 45 質量%、より好ましくは 2 ~ 25 質量%、(b) アスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体を 0 . 1 ~ 20 質量%、好ましくは 0 . 15 ~ 15 質量%、より好ましくは 0 . 2 ~ 10 質量%としたとき、(c) オイル成分は 30 ~ 99 質量%、好ましくは 50 ~ 98 質量%、より好ましくは 70 ~ 97 質量%とすることができる。

20

【0037】

また、増粘ゲル状組成物に対するオルガノゲル形成剤の混合割合を、 $((a) 成分 + (b) 成分) / ((a) 成分 + (b) 成分 + (c) 成分)$ の質量%であらわすと、下限は 1 質量%以上、好ましくは 1 . 5 質量%以上、より好ましくは 2 質量%以上であり、上限は 70 質量%以下、好ましくは 50 質量%以下であり、さらにより好ましくは 30 質量%以下である。この範囲で加え、オイル成分を添加混合し放置することにより、増粘ゲル状組成物を得ることができる。ゲル強度は、オルガノゲル形成剤の濃度および (a) レシチンと (b) アスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体の混合割合により調整することが可能である。

30

【0038】

本発明の増粘ゲル状組成物は、(a) レシチン (b) アスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体を含有し、各種 (c) オイル成分を添加し、必要に応じてその他の添加成分を添加し、均一に溶解することによって、ゲル化し逆紐状ミセル構造を形成することができる。増粘ゲル状組成物の調製例としては、(a) レシチンと (b) アスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体をそれぞれ必要量容器に封入し、有機溶媒を加え攪拌し、完全に (a) 成分と (b) 成分を溶解させた後、減圧乾燥により有機溶媒を完全に蒸発させ、次いで (c) オイル成分を必要量加えてさらに一晚攪拌し、安定化のために容器を常温恒温槽で必要に応じて数日間静置することによって得ることができる。また、(a) レシチンと (b) アスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体と各種 (c) オイル成分の混合物を、加熱溶解し、室温まで冷却することによって調製することができる。このときの加熱は、混合物が溶解する温度ならいかなる温度でもかまわないが、好ましくは、50 ~ 80 の範囲である。この際、レシチンおよびアスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体の酸化防止のために窒素等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。なお、増粘ゲル状組

40

50

成物は、各成分の添加、混合、攪拌することにより直ちに生じるものであり、ゲル状物の安定化のための長時間の攪拌及び静置は、必要に応じて適宜設定すればよく、場合によっては必要のないものである。

【 0 0 3 9 】

本発明の増粘ゲル状組成物の製造方法としては、(a) レシチンと(b) アスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体を有機溶媒に溶解後、有機溶媒を蒸発させることによりオルガノゲル形成剤とし、形成したオルガノゲル形成剤に(c) オイル成分を添加混合することにより、逆紐状ミセルを形成した増粘ゲル状組成物を製造することが好ましい。

【 0 0 4 0 】

オルガノゲル形成剤及び増粘ゲル状組成物を調製する際に用いる有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブチルアルコール等の低級アルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコール；アセトン、2 - ブタノン、シクロヘキノン等のケトン類；テトラヒドロフラン、1, 4 - ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド等のアミド類；クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、臭化イソプロピル、臭化エチル、ジクロロベンゼン、テトラクロロエタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、四塩化エチレン等のハロゲン化炭化水素類；水などがあるが、なかでも低級アルコールを用いるのが好ましい。また、これら有機溶媒は単独でも、組み合わせて使用してもかまわない。

【 0 0 4 1 】

本発明の増粘ゲル状組成物は、洗浄剤、化粧品、医薬、食品、消臭剤、入浴剤、芳香剤、脱臭剤等として常温でゲル状を呈する各種製品として用いることができる。なかでも洗浄剤、化粧品、医薬品、食品の用途に特に適している。洗浄剤としては、食品用洗浄剤、食器洗浄剤、厨房用洗浄剤、洗顔料、ボディソープ、シャンプー、リンス等が挙げられる。化粧品として、クリーム、乳液、ローション、クレンジング料、浴用化粧品、保湿化粧品、血行促進・マッサージ剤、パック化粧品、頭髪化粧品等が挙げられる。医薬品としては、軟膏剤、成形パップ剤、徐放製剤基材、経皮吸収剤、ドラッグデリバリーシステム担体、電気泳動用ゲル等が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

化粧品中には、通常的一般化粧品に使用される成分を配合することができる。例えば、香料、色素、防腐剤、抗酸化剤、抗炎症剤、紫外線吸収剤、紫外線反射剤、pH調整剤等が挙げられ、さらに必要に応じて、種々の薬効成分、例えば、ヒアルロン酸、アラントイン、ビタミン類、アミノ酸、胎盤エキス等を挙げることができ、単独であるいは組み合わせて適宜配合することができる。

【 0 0 4 3 】

本発明のオルガノゲル形成剤に各種オイルが添加混合されて形成された増粘ゲル状組成物は、逆紐状ミセル構造を形成しているので、内部に親水的な環境を有し水溶性の成分・薬物や酵素等を内包することが可能である。この逆紐状ミセルは、ナノメータ・スケールの極めて微細な分子集合体であり、この逆紐状ミセルはレシチンとアスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体との分子の極性基が内側を向き、疎水基が外側を向いて紐状に多数集合しているので、その内部は親水的な環境即ち小さなウオーター・プール（水相）が形成されている。内包することのできる水溶性の物質としては、例えば、美白剤、抗炎症剤、抗菌剤、ホルモン剤、ビタミン類、各種アミノ酸およびその誘導体や酵素、抗酸化剤、育毛剤などの薬効成分が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

本発明のオルガノゲル形成剤に各種オイルが添加混合されて形成された増粘ゲル状組成物に、オイルに対して難溶性ないし非溶性を示す水溶性の物質、水溶性薬剤、酵素を直接、またはその水溶液を接触、混合攪拌させると、水溶性の物質は逆紐状ミセルの内部に取り込まれ、増粘ゲル中に溶解せしめることができる。形成された増粘ゲル状組成物の透明性は、用いるオルガノゲル形成剤、増粘ゲル状組成物の調製条件などから、透明から半透

10

20

30

40

50

明、白濁とその使用する用途に応じて調製できる。

【0045】

本発明のオルガノゲル形成剤は、種々のオイルに対するゲル化能が優れ、低濃度の添加でも長期にわたり安定なゲルを生成することができるとともに、特に高級炭化水素類のゲルはチキソトロピー性が優れ、かつ触感も"べたつき"などの欠点をもたない。しかも、本発明のオルガノゲル形成剤はレシチン、アスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体という生体や環境に体する高い安全性、生分解性にも優れている材料成分からできており環境調和型のものである。

本発明のオルガノゲル形成剤は、さらに、上記以外の医薬部外品、インキ、塗料、潤滑油や、プラスチック、ゴム、金属等の加工分野のほか、農業、水産業、廃油処理等の分野でも用いることができる。

10

【実施例】

【0046】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はそれに限定されるものではない。なお、配合量は特に指定がない限り質量%で示す。

【0047】

[増粘ゲル状組成物の評価]

粘度測定は、コーンプレート（直径が60、35mmでコーン角が1度と4度）とペルチェ温度コントローラを備えた回転レオメーター（RheoStress600、HAAKE社製）を用いて25℃恒温下で行った。なお、溶媒の蒸発を防止するためにソルベントトラップを用いて測定した。具体的には、コーンプレートと試料台の間に試料を挟みこみ、コーンプレートを一定方向に回転させて試料に段階的にずり速度を加えた。それぞれのずり速度ごとにずり応力を求めて、粘度=ずり応力/ずり速度の関係からゼロシア粘度を算出した。

20

また、これに基づき、増粘ゲル化の状態を以下のように評価した。

ゲル化（ゼロシア粘度100 Pa・s以上のもの）：増粘（ゼロシア粘度10 Pa・s以上100 Pa・s未満のもの）：x 増粘ゲル化が不十分（ゼロシア粘度10 Pa・s未満のもの）

【0048】

[増粘ゲル状組成物の透明性]

ゲルの透明性は、調製した増粘ゲル状組成物を直径27.5mm、高さ70mmのサンプル瓶に封入し、25℃に設定した恒温槽中に1か月保存した後、目視により観察したもので、○：透明である、△：半透明である、□：白濁してる、x：二相分離しているとして評価したものである。

30

【0049】

[実施例1～11]

(増粘ゲル状組成物の配合)

(a)成分のレシチンとして、大豆レシチン（商品名「L- α -Phosphatidylcholine (Soy-95%)」Avanti Polar Lipids, Inc.製）、(b)成分のアスコルビン酸（商品名「L-(+)-アスコルビン酸」和光純薬工業(株)製）、(c)成分として、n-デカン（関東化学(株)製 0.774 mPa・s (25℃)）を、表1に示す配合組成として、増粘ゲル状組成物を調製した。各配合組成に応じて、実施例1～11とした。

40

【0050】

(増粘ゲル状組成物の調製)

増粘ゲル状組成物の調製は、(a)成分：レシチンと(b)成分：アスコルビン酸をそれぞれ必要量ボトルに封入し、メタノールを加えマグネチックスターラーを用いて攪拌した。完全にレシチンとアスコルビン酸を溶解させた後、減圧乾燥によりメタノールを完全に蒸発させる。(c)オイル成分を必要量加えてさらに一晩攪拌し、ボトルを安定化のために25℃の恒温槽で数日間静置することによって調製した。なお、以下の実施例、比較例においても、増粘ゲル状組成物の調製は、これと同じ調製手段によった。

【0051】

50

実施例 1 ~ 11 は、(a) 成分：レシチンを 5 . 0 ~ 2 0 . 0 質量%として増粘ゲル状組成物を調製したものである。これらのオルガノゲル形成剤中のアスコルビン酸の割合、即ち (b) 成分 / ((a) 成分 + (b) 成分) は、7 ~ 1 6 質量%、増粘ゲル状組成物中のオルガノゲル化剤の割合、即ち ((a) 成分 + (b) 成分) / ((a) 成分 + (b) 成分 + (c) 成分) は、5 . 7 質量%から 2 4 質量%である。増粘ゲルの状態は透明ないし半透明であり、いずれもゲル化 ないし であった。実施例 2 , 6 のゲルの状態は、増粘 であるが、使用上は何ら問題とならない状態であった。評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 2 】

【表 1】

増粘ゲル状組成物		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
配合組成	レシチン	5	10	10	10	10	20	20	20	20	20	20	20
	L-アスコルビン酸	0.7	1	1.3	1.5	1.75	1.5	2	2.5	3	3.5	4	
	3-O-エチルアスコルビン酸												
評価	n-デカン	94.3	89	88.7	88.5	88.25	78.5	78	77.5	77	76.5	76	
	ミリスチン酸イソプロピル												
評価	増粘ゲル化	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	透明度	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【 0 0 5 3 】

[実施例 1 2 ~ 2 1]

(増粘ゲル状組成物の配合)

(a) 成分のレシチンとして、大豆レシチン (商品名「L- -Phosphatidylcholine (So y-95%)」Avanti Polar Lipids, Inc.製)、(b) 成分のアスコルビン酸 (商品名「L-(+) -アスコルビン酸」和光純薬工業(株)製)、(c) 成分として、ミリスチン酸イソプロ

10

20

30

40

50

ピル（和光純薬工業(株)製 4.74 mPa・s (25)) を、表 2 に示す配合組成として、増粘ゲル状組成物を調製し実施例 12 ~ 21 とした。

【 0 0 5 4 】

実施例 12 ~ 21 のオルガノゲル形成剤中のアスコルビン酸の割合、即ち (b) 成分 / ((a) 成分 + (b) 成分) は 16 質量% から 24 質量%、増粘ゲル状組成物中のオルガノゲル形成剤の割合 ((a) 成分 + (b) 成分) / ((a) 成分 + (b) 成分 + (c) 成分) は 6.2 質量% から 26 質量% としたものである。増粘ゲルの状態は透明ないし半透明で、いずれもゲル化 ないし であった。ゲルの状態増粘 であっても使用上は何ら問題とならない状態であった。評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 5 】

【表 2】

		実施例									
		12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
増粘ゲル状組成物	レシチン	5	10	10	10	10	10	10	20	20	20
	L-アスコルビン酸	1.2	2.25	2.4	2.5	2.6	2.7	2.75	4	5	6
	3-O-エチルアスコルビン酸										
	n-デカン										
配合組成	ミリスチン酸イソプロピル	93.8	87.75	87.6	87.5	87.4	87.3	87.25	76	75	74
	増粘ゲル化	○	○	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
評価	透明度	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎

【 0 0 5 6 】

[実施例 2 2 ~ 2 4]

(増粘ゲル状組成物の調製)

増粘ゲル状組成物の調製は、実施例 2、4 において、(b) 成分の L - アスコルビン酸に換えて 3 - O - エチルアスコルビン酸 (純正化学(株)製) を用いたものを実施例 2 2 , 2 4 とし、また、実施例 2 において、(b) 成分の L - アスコルビン酸に換えて 3 - O - エチルアスコルビン酸を 1 . 2 5 質量%として実施例 2 3 を調製した。表 3 に示す配合組成として、増粘ゲル状組成物を調製した。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 7 】

実施例 2 2 ~ 2 4 によれば、(a) 成分：レシチンを 1 0 質量%とし、(b) 成分：3 - O - エチルアスコルビン酸、(c) 成分：n - デカンをそれぞれ所要量用いて増粘ゲル状組成物を調製したもので、増粘ゲルの状態は、いずれも増粘、透明度も透明であった。評価結果を表 3 に示す。

【 0 0 5 8 】

[比較例 1 ~ 2]

(増粘ゲル状組成物の配合)

(a) 成分：レシチンとして、大豆レシチン (商品名「L- -Phosphatidylcholine (So y-95%)」Avanti Polar Lipids, Inc. 製) 1 0 質量%、(c) 成分として、n - デカン (関東化学 (株) 製) 9 0 質量%を配合組成として、増粘ゲル状組成物を調製し比較例 1 とした。(c) 成分をミリスチン酸イソプロピル (和光純薬工業 (株) 製) に変えた以外は比較例 1 と同じにして、増粘ゲル状組成物を調製し比較例 2 とした。

【 0 0 5 9 】

比較例 1 ~ 2 は、(b) 成分のアスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体を用いていないため、増粘ゲルは形成し得ないものであった。配合組成と評価結果を表 3 に示す。これに対して、本発明では、実施例で示すようにオイル成分 (c) n - デカンでは、2 5 で 0 . 7 7 4 m P a · s のところ 2 5 0 万倍の増粘度が得られ、ミリスチン酸イソプロピルでは、2 5 で 4 . 7 4 m P a · s のところ 1 万倍の増粘度が簡単に得られた。なお、(b) 成分のアスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体と (c) オイル成分とでも、増粘ゲルは形成し得ないものであった。

【 0 0 6 0 】

【表 3】

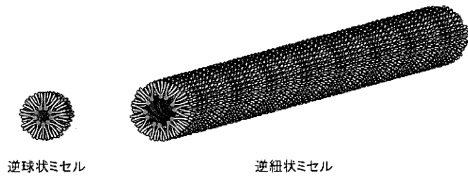
増粘ゲル状組成物		実施例			比較例	
		22	23	24	1	2
配合組成	レシチン	10	10	10	10	10
	L-アスコルビン酸					
	3-O-エチルアスコルビン酸	1	1.25	1.5		
	n-デカン	89	88.75	88.5	90	
	ミリスチン酸イソプロピル					90
評価	増粘ゲル化	○	○	○	×	×
	透明度	◎	◎	◎	×	×

【産業上の利用可能性】

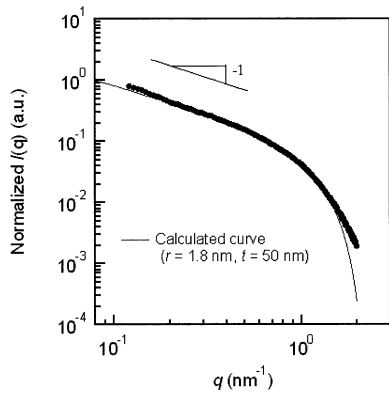
【 0 0 6 1 】

本発明によれば、レシチン / アスコルビン酸またはアスコルビン酸誘導体 / 各種オイルの 3 成分混合系により逆紐状ミセルを形成することのできるオルガノゲル形成剤が提供でき、逆紐状ミセルが形成された増粘ゲル状組成物は、逆紐状ミセルの内部に親水的な環境を有し、水溶性の成分・薬物や酵素などを内包できる。各種化粧品、医薬品、食品等のオルガノゲル形成剤として広く使用できる。更に、該オルガノゲル形成剤を用いることにより形成する増粘ゲル組成物は、チキソトロピー性を有し、ハンドリング性がよく、長期安定性もよいものである。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
A 6 1 K	8/55 (2006.01)	A 6 1 K 8/55
A 6 1 K	8/67 (2006.01)	A 6 1 K 8/67
A 6 1 K	8/02 (2006.01)	A 6 1 K 8/02
A 6 1 K	9/06 (2006.01)	A 6 1 K 9/06
A 6 1 K	47/14 (2006.01)	A 6 1 K 47/14
A 6 1 K	47/22 (2006.01)	A 6 1 K 47/22
A 6 1 K	47/24 (2006.01)	A 6 1 K 47/24
C 1 0 M	115/00 (2006.01)	C 1 0 M 115/00
C 1 0 M	115/12 (2006.01)	C 1 0 M 115/12
C 1 0 M	115/04 (2006.01)	C 1 0 M 115/04

審査官 古妻 泰一

- (56)参考文献 国際公開第98/042309(WO, A1)
 特開2001-114643(JP, A)
 特開2001-226293(JP, A)
 特開2009-137874(JP, A)
 特開2008-063280(JP, A)
 韓国登録特許第10-0843155(KR, B1)
 Oxidation in fish-oil-enriched mayonnaise, European Food Research and Technology, 2000年, 210, 242-257

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 K 3 / 0 0
 A 6 1 K 8 / 0 2
 A 6 1 K 8 / 5 5
 A 6 1 K 8 / 6 7
 A 6 1 K 9 / 0 6
 A 6 1 K 4 7 / 1 4
 A 6 1 K 4 7 / 2 2
 A 6 1 K 4 7 / 2 4
 C 0 9 D 5 / 0 4
 C 0 9 D 7 / 1 2
 C 0 9 D 1 1 / 0 3
 C 0 9 D 2 0 1 / 0 0
 C 1 0 M 1 1 5 / 0 0
 C 1 0 M 1 1 5 / 0 4
 C 1 0 M 1 1 5 / 1 2
 J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)